

4-2-02
#2
PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Shigekazu SHUKU et al.

Serial Number: Not Assigned

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: February 8, 2002

Examiner: Not Assigned

For: HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCTION
OF THE SAME

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

February 8, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-033041, filed February 9, 2001
Japanese Patent Application No. 2001-033042, filed February 9, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SAE-027
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093

KTK/cfm

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2
4-2-02

11017 U.S. PTO
10/067918
02/06/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 2月 9日

出願番号
Application Number: 特願2001-033041

[ST.10/C]: [JP 2001-033041]

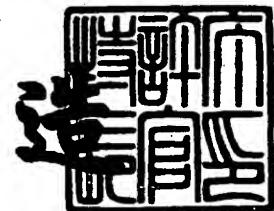
出願人
Applicant(s): 王子製紙株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2002年 1月 11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3113062

【書類名】 特許願

【整理番号】 01P02005

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 珠久 茂和

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 松本 彩子

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 大國 昌彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003850

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、保護層が平滑な面を有する基材から転写された最外層であり、保護層面の像鮮明度（JIS K 7105-1981に基づく）が75%（スリット幅2mmにおける値）以上であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】 サーマルヘッドにより80mJ/mm²のエネルギーで保護層側から記録された記録部上の保護層面の像鮮明度（JIS K 7105-1981に基づく）が75%（スリット幅2mmにおける値）以上である請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】 平滑な面を有する基材の光波干渉式顕微鏡（JIS B 0651-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が、0.05~0.50μmである請求項1または2記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

紙、合成紙、またはプラスティックフィルムなどからなる支持体の片面上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体を記録媒体として用いた記録装置はコンパクトで、しかも安価であり、かつ保守が容易であるため、ファクシミリ、自動券売機、科学計測器等の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用などの各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】

その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なC R T 医療計測用の画像プリンターおよび、寸法安定性、細線記録の必要なC A D プロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。そして、用途の多様化にともない、銀塩写真に匹敵するような表面光沢性、記録画質および記録走行性に優れた感熱記録体への要望が高まっている。

【0004】

写像性を高めるために、最外層が平滑な面から転写された層からなる感熱記録体が、特開平8-90907号公報に記載されているが、記録走行性に問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、記録画質に優れた感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、平滑な面を有する基材上に形成された保護層を感熱記録層上に転写し、かつ保護層面の像鮮明度（J I S K 7105-1981に基づく）を75%（スリット幅2mmにおける値）以上とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、感熱記録層上に形成される水性樹脂を含有する保護層が平滑な面を有する基材から転写された最外層であり、かつ保護層面の像鮮明度（J I S K 7105-1981に基づく）が75%（スリット幅2mmにおける値）以上であることを特徴し、像鮮明度が75%未満になると記録画質が低下する恐れがあり、80%以上がより好ましい。

【0008】

水性樹脂を含有する保護層面の像鮮明度を75%以上とするには、例えば光波干渉式顕微鏡（JIS B 0651-1973に準ずる）により測定された自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が、0.05~0.50 μm 程度の平滑な面を有する基材上に保護層を形成し、保護層を転写することにより得られる。

【0009】

平滑な面の自乗平均平方根粗さが0.05 μm 未満になると、保護層が平滑な面から均一に剥離できない恐れがあり、また0.50 μm を越えると保護層側の像鮮明度と光沢性が低下して、記録画質が不鮮明になる恐れがあり、特に0.08~2.0 μm 程度が好ましい。

【0010】

特に、保護層としてはサーマルヘッドにより80mJ/mm²の高エネルギーで保護層側から記録された記録部上の保護層面の像鮮明度（JIS K 7105-1981に基づく）が75%（スリット幅2mmにおける値）以上のものが好ましい。かかる保護層は、例えば保護層の水分を2%以下にしたり、保護層中の水性樹脂に対する架橋剤を水性接着剤に対して1~20重量%程度添加して耐熱性を高めるなどの方法がある。特に、保護層の厚さを0.5~2.0 μm 程度にするのが好ましい。

【0011】

平滑な面を有する基材としては、ポリエチレン（PE）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリスチレン（PS）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどの樹脂フィルム、および鏡面メッキされた金属ドラムなどが挙げられる。なかでも、樹脂フィルムが好ましく、その厚さとしては10~50 μm 程度が好ましい。樹脂フィルム面の自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）を0.05~0.50 μm とするには、樹脂フィルム中に顔料を内添させるか、あるいはアンカーコート層を設けるなどして得られる。

【0012】

本発明の感熱記録体の好ましい構成としては、最外層である水性樹脂を含有す

る保護層、接着剤を主成分とする接着剤層、感熱記録層および支持体を順次有する感熱記録体、および最外層である水性樹脂を含有する保護層、感熱記録層、接着剤を主成分とする接着剤層および支持体を順次有する感熱記録体である。特に、上記構成の感熱記録体の感熱記録層と接着剤層との間に、水性樹脂を含有する中間層を有するものが好ましい。

【0013】

接着剤層と接する層が保護層または中間層の場合は、接着剤層と接する側の保護層または中間層の王研式平滑度が8000秒以上で、かつ自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が0.45μm以下であることが好ましい。

【0014】

接着剤層と接する層が支持体の場合は、支持体の王研式平滑度が5000秒以上で、かつ自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が1.00μm以下であることが好ましい。

【0015】

接着剤層と接する層が感熱記録層の場合は、粘着剤層と接する側の感熱記録層の王研式平滑度が1000秒以上で、かつ自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）が0.65μm以下であることが好ましい。

【0016】

かかる感熱記録体は、例えば平滑な面を有する樹脂フィルムの一方の面に保護層、感熱記録層、中間層および電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層を順次設け、別に支持体の一方の面に接着剤層面を密着させ、電子線を照射した後、樹脂フィルムのみを最外層面から剥離したり、或いは平滑な面を有する樹脂フィルムの一方の面に保護層および電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層を順次設け、別に支持体上に感熱記録層および中間層を順次設け、中間層面と接着剤層面を密着させ、電子線を照射した後、平滑な面を有する樹脂フィルムのみを最外層面から剥離する等して得られる。

【0017】

保護層は、例えば水を媒体し、水性樹脂、および必要により下記の助剤と共に

混合攪拌して得られ保護層用塗液を平滑な面を有する基材面に乾燥後の塗布量が $0.5\sim5\text{ g/m}^2$ 程度、好ましくは $0.5\sim5\text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥することにより得られる。

【0018】

保護層用塗液中に含有される水性樹脂としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビヤゴム、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等が挙げられる。水性樹脂の使用量は、保護層の固形量に対し $30\sim95$ 部重量%程度が好ましい。

【0019】

また、助剤としては、例えばジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、ステアリルリン酸エステル塩等の滑剤類、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成クレー、酸化チタン、珪藻土、無定形シリカ等の顔料類、グリオキザール、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリン、メラミン樹脂、ホウ酸、ホウ砂などの架橋剤類、着色染料類、蛍光染料類が挙げられる。

【0020】

接着剤層は、例えばアクリル樹脂系、合成ゴム系、天然ゴム系の粘着剤を主成分とする水系または有機溶剤系の接着剤層用塗液を乾燥後の塗布量が $0.5\sim5\text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥したり、あるいは電子線硬化性化合物を主成分とする粘着剤層用塗液を $0.5\sim5.0\text{ m}^2$ となるように塗布した塗布面と、平滑な面に形成された他の面（例えば保護層面）とを密着させた後、電子線を照射し

て電子線硬化性化合物を硬化することにより得られる。電子線硬化性化合物を主成分とする接着剤層用塗液の方が均一に密着されるので、好ましい。

【0021】

接着剤層中に顔料を含有させることにより記録画質がより高められ、好ましい。含有される顔料の一次粒子の平均粒子径としては0.2~3.0 μm 程度が好ましく、平均粒子径が0.2 μm 未満では記録画質を高める効果が低く、また3 μm を超えると他の層への転写性および記録画質が低下する恐れがある。

【0022】

接着剤層中に含有される顔料の形状としては、球状、針状、板状、柱状、あるいは無定形状であってもよい。かかる顔料の具体例としては、例えばカオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、焼成クレー、酸化チタン、珪藻土、シリカ、硫酸バリウム等が挙げられる。かかる接着剤層中の顔料量としては、接着剤層に対して2~30重量%程度が好ましい。

【0023】

接着剤層用塗液中に含有される電子線硬化性化合物としては、例えばエチレン性不飽和結合を1つ以上有するモノマーまたはプレポリマーである。かかるモノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、スチレン、アクリルアミド、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレートなどの单官能モノマー、

【0024】

ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレー

ト、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリクロロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（ペンタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレートなどの複官能モノマー等が挙げられる。

【0025】

また、プレポリマーとしては上記モノマーからなるプレポリマーが挙げられる。かかるモノマー及びプレポリマーは、二種以上をそれぞれ混合して使用することもできる。

【0026】

電子線硬化性化合物を含有する接着剤層用塗液は、例えば電子線硬化性化合物および顔料とからなる組成物をスリーロールミル、サンドミル、ペイントコンディショナーおよび超音波分散機等を用いて調製される。

【0027】

電子線照射に用いられる電子線加速器としては、特にその方式に限定ではなく、例えばエレクトロカーテン方式、スキヤニング方式などの電子線照射装置を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は、30～300KV程度である。

【0028】

支持体としては、例えばポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂単独または混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルム、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、中性紙、再生紙、塗工紙などのパルプ纖維から製造されたものが使用できる。支持体の坪量としては、20～250g/m²程度である。

【0029】

電子供与性化合物と電子受容性化合物を有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、キレート化合物と鉄、コバルト、銅など遷移元素との組合せ、イミノ化合物と芳香族イソシアネート化合物との組合せ等が挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、電子供与性化合物であるロイコ染料と電子受容性化合物である呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

【0030】

感熱記録層に含有されるロイコ染料としては特に限定されなが、例えば各種公知のものが使用可能である。かかるロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、ローダミン(○-クロロアニリノ)ラクタム、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(○-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(○-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミ

ノ) フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジュメチルアミノ)フタリド等が挙げられる。

【0031】

呈色剤の具体例としては、例えば4, 4' - イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' - イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4' - メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4' - ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4' - メチルフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール等のフェノール性化合物、N, N' - ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物N-p-トルルスルホニル-N' - 3 - (p-トルルスルホニルオキシ)フェニルウレア、p-トリルスルホニル-p-アミノフェノール、N - (p-トリルスルホニル) - N' - (p-トリル)ウレア等の分子内に-SO₂NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4 - [2 - (p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4 - [3 - (p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5 - [p - (2 - p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩等が挙げられる。

【0032】

本発明において、感熱記録層中のロイコ染料と呈色剤の使用比率は用いられるロイコ染料、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して呈色剤1~10重量部、好ましくは1~5重量部程度使用するのが好ましい。

【0033】

感熱記録層中には必要に応じて下記の如き増感剤、保存性改良剤などを添加することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、テレフタル酸ジベンジルエステル、シウ酸ジベンジルエステル、シウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シウ酸ジ-p-クロロベンジルエス

テル、イソフタル酸ジブチルエステル、2-ナフチルベンジルエーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(β -ナフトキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルビフェニルなどが挙げられる。

【0034】

保存性改良剤としては、例えば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチルデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤などが挙げられる。増感剤および保存性改良剤は、一般にロイコ染料1重量部に対して各々0.1~4重量部程度含有するのが好ましい。

【0035】

感熱記録層は、例えば水を分散媒として、サンドミル、アトライターおよびボールミルなどの粉碎機によりロイコ染料、呈色剤および必要により増感剤、保存性改良剤等とと一緒にまたは別々に平均粒子径が2 μ m以下となるように粉碎した後、接着剤、および下記の助剤などを添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体上に乾燥後の塗布量が3~20 g/m²程度、塗布乾燥して形成される。

【0036】

感熱記録層用塗液中に含有される接着剤としては、例えば上記の保護層用塗液に含有される水性樹脂が使用される。接着剤の使用量は、感熱記録層の固形量に対し8~35部重量%程度が好ましい。また、助剤としては、例えば上記の保護層用塗液に含有される助剤が使用できる。

【0037】

感熱記録層の地肌カブリを防止すると共に記録部の保存性を高めるために、水

性樹脂を含有する中間層が形成されるが、水性樹脂は保護層中に含有される水性樹脂の中から適宜選択して使用することができる。これらの中でも成膜性に優れた完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコールおよびカゼインが好ましい。

【0038】

中間層に使用される水性樹脂としては保護層中に含有される接着剤の中から適宜選択して使用することができるが、これらの中でも成膜性に優れた完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコールおよびカゼインが好ましい。

【0039】

中間層は、水性樹脂が溶解、または分散された塗液を乾燥後の塗布量が1～5g/m²程度となるように塗布乾燥して形成するのが好ましい。また、塗液中には必要により保護層用塗液中に添加し得る助剤を含有させることもできる。

【0040】

各層を形成するための各塗液は、カーテンコーティング、グラビアコーティング、ブレードコーティング、リップコーティング、バーコーティングなどの各種公知のコーティングにより塗布される。

【0041】

更に、記録感度と記録画質を高めるために支持体と感熱記録層の間に吸油性顔料または有機中空粒子を主成分とした下塗り層を設けたり、支持体の裏面側に保護層、粘着剤層、磁気記録層等を設けることも可能である。また、その他の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0042】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り例中の部及び%は、それぞれ重量部及び重量%をあらわす。

【0043】

【実施例1】

・A液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、
ポリビニルアルコールの10%水溶液5部および水20部からなる組成物をウル
トラビスコミルで平均粒径が0.8μmとなるように分散してA液を得た。

【0044】

・B液調製

4-ヒドロキシ-4'-(イソプロポキシジフェニルスルホン)50部、ポリビニ
ルアルコールの10%水溶液5部および水70部からなる組成物をウルトラビス
コミルで平均粒径が0.8μmとなるように分散してB液を得た。

【0045】

・感熱記録層用塗液の調製

A液30部、B液90部、平均粒子径0.5μmの軽質炭酸カルシウムの60
%スラリー52部、ポリビニルアルコールの10%水溶液40部、スチレン-ブ
タジエン系ラテックス(商品名:L-1537、固形濃度50%、旭化成工業社
製)28部、ステアリン酸アミド(商品名:ハイミクロンG-270、固形濃度
20%、中京油脂社製)11部、ステアリン酸亜鉛(商品名:ハイミクロンF-
930、固形濃度30%、中京油脂社製)13部および水82部からなる組成物
を混合攪拌して感熱記録層用塗工液を得た。

【0046】

・中間層用塗液の調製

カオリン(商品名:UW-90、エンゲルhardt社製)の60%スラリー70
部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:Z-200、日本合成
化学社製)の10%水溶液180部および水150部からなる組成物を混合攪拌
して中間層用塗液を得た。

【0047】

・接着剤層用塗液の調製

電子線硬化性化合物としてε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールの

アクリレート（商品名：カヤラッドDPCA-60、日本化薬社製）100部、平均粒子径1.8μmの球状シリカ8部をスリーロールミルで分散して接着剤層用塗液を得た。

【0048】

・保護層用塗液の調製

アクリル樹脂エマルジョン（商品名：バリアスターB-1050、固体濃度20%、三井化学社製）150部、カルボキシ変性ポリビニルアルコールの10%水溶液200部、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリンの25%水溶液5部、平均粒子径0.8μmのカオリン（商品名：UW-90、エンゲルhardt社製）の60%スラリー75部、ステアリルリン酸エステルカリウム塩（商品名：ウーポール1800、固体濃度35%、松本油脂製薬社製）10部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液10部および水100部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

【0049】

・感熱記録体の作製

合成紙（商品名：ユポFPG-80、王子油化合成紙社製）の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が8.0g/m²、3.0g/m²となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、更にその上に接着剤層用塗液の塗布量が3.0g/m²となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。これとは別に平滑な面を有する基材として自乗平均粗さが0.11μmである厚さ38μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）のアンカーコート層上に、保護層用塗液を乾燥後の塗布量が1.0g/m²となるようにバー塗工方式で塗布乾燥後スーパーカレンダー処理して、接着剤層塗布面と最外層とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175KV、吸収線量4.5Mradの電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0050】

〔実施例2〕

実施例1の感熱記録体の作製を以下のように行った以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0051】

・感熱記録体の作製

平滑な面を有する基材として自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり)のアンカーコート層上に、保護層用塗液、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $8.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して保護層および感熱記録層後、スーパーカレンダー処理した。これとは別に支持体として合成紙(商品名:ユポFPG-80、王子油化合成紙社製)の片面に、接着剤層用塗液を塗布量が $3.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。さらに接着剤層塗布面と中間層とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧 175KV 、吸収線量 4.5Mrad の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0052】

〔実施例3〕

実施例1の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ のPETフィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.14\mu\text{m}$ である厚さ $100\mu\text{m}$ のPETフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】

〔実施例4〕

実施例1の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが $0.11\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ のPETフィルムの代わりに自乗平均粗さが $0.18\mu\text{m}$ である厚さ $40\mu\text{m}$ のPETフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】

【実施例5】

実施例1の接着剤層用塗液の調製において、シリカを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】

【比較例1】

実施例1の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが0.11μmである厚さ40μmのPETフィルムの代わりに自乗平均粗さが0.24μmである厚さ40μmのPETフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0056】

【比較例2】

実施例1の感熱記録体の作製において、自乗平均粗さが0.11μmである厚さ40μmのPETフィルムの代わりに自乗平均粗さが0.02μmである厚さ40μmのアンカーコート層を有しないPETフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】

【比較例3】

実施例1の保護層用塗液の調製において、カオリン（商品名：UW-90、エンゲルhardt社製）の60%スラリー75部の代わりにカオリン（商品名：UW-90、エンゲルhardt社製）の60%スラリー50部、平均粒子径2.1μmの炭酸カルシウムの50%スラリー30部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】

かくして得られた各感熱記録体について、以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

【0059】

【像鮮明度】

写像性試験機（商品名：ICM-1DP、スガ試験機株式会社製）を用いてス

リット幅2mmで、反射法により、未記録部およびサーマルヘッド（抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.15mm²/ドット、印加パルス幅2m sec、印加パルス周期5m sec）により30mJ/mm²（低エネルギー）および80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部の像鮮明度（JIS K 7105-1981に基づき測定した。

【0060】

〔平滑度〕

平滑度計（商品名：デジタル王研式平滑度計、ASAHI SEIKO社製）を用いて測定した。

【0061】

〔自乗平均粗さ〕

各表面の自乗平均平方根粗さ（JIS B 0601-1982に基づく）を光波干涉式顕微鏡（商品名：ZYGO、倍率200倍、rms演算式、キャノン社製）により測定した。

【0062】

〔記録画質〕

得られた感熱記録体をプリンター（商品名：UP-880、ソニー社製）の内蔵パターンでハーフトーン印字を行い、得られた記録部の画質を下記のごとく目視判定した。

☆：記録部の画質が非常に均一である。

◎：記録部の画質が均一である。

○：記録部の画質がやや不均一であるが。

△：記録部の画質が少し不均一で白抜けが僅かにある。

×：記録部の画質が不均一である。

【0063】

【表1】

	像鮮度 (%)	自乗平均平方根粗さ (μm)	平滑度 (秒)	記録画質
	未記録部	記録部	接着剤層と接する保護層側 接着剤層と接する保護層側 接着剤層と接する感熱記録 層側	接着剤層と接する感熱記録 層側
実施例1	87	81	0.11	0.45
実施例2	90	83	0.11	0.81
実施例3	82	75	0.08	—
実施例4	84	77	0.11	—
実施例5	84	78	0.11	0.33
比較例1	67	62	0.24	0.33
比較例2	73	65	0.04	0.33
比較例3	68	65	0.11	0.51
比較例4	68	65	0.11	—

【0064】

【発明の効果】

表1の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は記録画質に極めて優れた効果を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録画質に優れた感熱記録体法を提供することにある。

【解決手段】 支持体の一方の面に、電子供与性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、平滑な面を有する基材上に形成された保護層を感熱記録層上に転写し、かつ保護層面の像鮮明度（J I S K 7105-1981に基づく）を75%（スリット幅2mmにおける値）以上とするものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033041
受付番号	50100181310
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 2月13日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 2月 9日

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 33041

【補正をする者】

【識別番号】 000122298

【住所又は居所】 東京都中央区銀座4丁目7番5号

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 大國 昌彦

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0059

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0061

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【プルーフの要否】 要

【0059】

〔像鮮明度〕

写像性試験機（商品名：ICM-1DP、スガ試験機株式会社製）を用いてスリット幅2mmで、反射法により、未記録部、並びにサーマルヘッド（抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.015mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec）により80mJ/mm²（高エネルギー）のエネルギーで記録された記録部の像鮮明度を（JIS K 7105-1981）に基づいて測定した。

【0061】

〔自乗平均平方根粗さ〕

各表面の自乗平均平方根粗さ (J I S B 0601-1982に基づく) を光波干涉式顕微鏡 (商品名: Z Y G O、倍率200倍、rms演算式、キャノン社製)により測定した。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2001-033041
受付番号 50100335904
書類名 手続補正書
担当官 第二担当上席 0091
作成日 平成13年 3月14日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 3月 9日

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 33041

【補正をする者】

【識別番号】 000122298

【住所又は居所】 東京都中央区銀座4丁目7番5号

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 鈴木 正一郎

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0049

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0063

【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【プルーフの要否】 要

【0049】

・感熱記録体の作製

合成紙（商品名：ユポFPG-80、王子油化合成紙社製）の片面に、感熱記録層用塗液および中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が 8.0 g/m^2 、 3.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、更にその上に接着剤層用塗液の塗布量が 3.0 g/m^2 となるように塗布し接着剤層塗布面を形成した。これとは別に平滑な面を有する基材として自乗平均粗さが $0.11\text{ }\mu\text{m}$ である厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（保護層用塗液を塗布する直前にコロナ放電処理あり）のアンカーコート層上に、保護層用塗液を乾燥後の塗布量が 1.0 g/m^2 となるようにバー塗工方式で塗布乾燥後スーパーカレンダー処理して、接着剤層塗布面と最外層とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧 175 KV 、吸収線量 4.5 Mrad の電子線を照射して接着剤層を硬化させた後、PETフィルムと保護層との間を剥離して感熱記録体を得た。

【0063】

【表1】

	像鮮明度 (%)	自乗平均平方根粗さ (μm)	平滑度 (秒)	記録画質				
未記録部	記録部	接着剤と接する保鑿面側 を有する基材面	接着剤と接する支材側	接着剤層と接する支材側				
実施例1	87	81	0.11	0.33	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	◎
実施例2	90	83	0.11	0.38	0.81	5×10^{-3}	4×10^{-2}	☆
実施例3	82	75	0.14	0.42	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	○
実施例4	84	77	0.18	0.63	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	○
実施例5	84	78	0.11	0.33	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	○
比較例1	67	62	0.24	0.85	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	○
比較例2	73	65	0.02	0.31	0.45	10×10^{-3}	75×10^{-2}	×
比較例3	68	65	0.11	0.51	0.45	4×10^{-3}	75×10^{-2}	△

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033041
受付番号	50101675287
書類名	手続補正書
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年11月19日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年11月14日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000122298]

1. 変更年月日 1996年10月21日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区銀座4丁目7番5号

氏 名 王子製紙株式会社